

51

Int. Cl. 2:

C 25 F 3/22

18 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 25 40 652 A 1

11

Offenlegungsschrift 25 40 652

21

Aktenzeichen: P 25 40 652.4

22

Anmeldetag: 12. 9. 75

43

Offenlegungstag: 17. 3. 77

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung: Bad und Verfahren zum elektrolytischen Glänzen und Polieren von Silber und Silberlegierungen

71

Anmelder: Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, 6000 Frankfurt

72

Erfinder: Holdt, Dietmar, Ing.(grad.), 7070 Schwäbisch Gmünd

DT 25 40 652 A 1

3. 77 709 811/532

4/70

ORIGINAL INSPECTED

DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHNEIDANSTALT VORMALS ROESSLER
6000 Frankfurt am Main, Weißfrauenstraße 9

Bad und Verfahren zum elektrolytischen Glänzen und Polieren von Silber und Silberlegierungen.

Die Erfindung betrifft ein Bad und ein Verfahren zum elektrolytischen Glänzen und Polieren von Silber und Silberlegierungen, wobei das Bad neben Alkalicyaniden und Alkalicarbonaten noch spezielle Komplexbildner enthält.

Silber und Silberlegierungen werden auf dem Juweliersektor in zunehmendem Maße eingesetzt, bedingt durch den Trend zum Silberschmuck.

Alle gegossenen oder mechanisch hergestellten Silbergegenstände weisen jedoch durch ihre Oberflächenbeschaffenheit keinen befriedigenden Glanz auf, der daher durch besondere Polierverfahren verbessert werden muß.

Da bei den mechanischen Polier- und Glanzverfahren das Polieren durch die Handarbeit sehr teuer ist, bzw. nur sehr schlecht bei feinen und durchbrochenen Gegenständen durchführbar ist, werden oft elektrochemische Glanz- bzw. Polierverfahren verwendet. Die silbernen Gegenstände werden dabei in einem Elektrolyten unter Anwendung von Gleichstrom als Anode geschaltet.

Bei Verwendung bestimmter Elektrolyte sowie bei Einhaltung bestimmter Arbeitsbedingungen ist es beim elektrolytischen Glänzen oder Polieren möglich, auf den in der Praxis verwendeten Silberlegierungen gebräuchlicher Feingehalte einen hohen Glanz zu erzielen.

Es sind eine Reihe solcher elektrolytischer Polierbäder bekannt, die fast alle Cyanid und teilweise auch Komplexbildner enthalten (z.B. OE-PS 169 085, DT-OS 2 249 249). Diese bekannten Bäder

haben jedoch den Nachteil, daß sie bei höheren Unedelmetallgehalten der Silberlegierungen einen schlechteren Glanz geben und eine oft nicht ausreichende Streufähigkeit besitzen.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein elektrolytisches Bad zum Glänzen und Polieren von Silber und Silberlegierungen zu entwickeln, das eine gute Streufähigkeit besitzt und auch bei hohen Unedelmetallgehalten den Silberlegierungen noch einen hohen Glanz verleiht.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man Bäder verwendet, die neben 10 - 200 g/l Alkalicyanid und 10 - 150 g/l Alkalicarbonat noch zusätzlich 0,5 - 50 g/l Polyhydroxycarbonsäuren (POC) und 0,1 - 40 g/l Polyvinylpyrrolidone (PVP) enthalten.

Besonders bewährt haben sich Bäder, die 20 - 150 g/l Alkalicyanid, 20 - 100 g/l Alkalicarbonat, 1 - 30 g/l Polyhydroxycarbonsäuren und 0,5 - 20 g/l Polyvinylpyrrolidone enthalten.

Die verwendeten Polyhydroxycarbonsäuren besitzen einen mittleren Polymerisationsgrad von 10 - 600, vorzugsweise von 15 - 100, während die benutzbaren Polyvinylpyrrolidone ein Molekulargewicht von 10 000 bis 360 000 besitzen.

Neben reinen Polyvinylpyrrolidonen können auch Copolymerisate mit beispielsweise 30 - 80 % Polyvinylacetat, Polyäthylacrylat oder Polystyrol verwendet werden.

Anstelle oder neben den Polyhydroxycarbonsäuren können noch andere Komplexbildner, wie Polyaldehydocarbonsäuren und Organophosphonsäuren, wie beispielsweise Hydroxyäthandiphosphonsäure und Aminotrimethylenphosphonsäure, eingesetzt werden.

Zur Verbesserung des Glanzes können diesen Bädern auch noch bekannte Glanzmittel, wie Butindiol, Propargylalkohol oder

Sulfurizinat zugegeben werden.

Es ist vorteilhaft, die Bäder nicht mit Gleichstrom, sondern mit Gleichstromimpulsen zu betreiben. Die anodische Zeitdauer der Impulse beträgt vorzugsweise 0,2 - 3 sec, gefolgt von einer Stromunterbrechung von 0,2 - 10 sec. Die optimalen Werte hängen von der Legierungszusammensetzung, der Badtemperatur und der Zusammensetzung des Bades ab. Durch Versuche müssen der optimale Glanz und die Arbeitsbedingungen ermittelt werden.

Einen besonders guten Glanz erhält man, wenn die Periode der Stromlosigkeit gleich oder länger ist als die Periode des Stromflusses.

Die erfindungsgemäßen Bäder haben den Vorteil, daß auch bei relativ hohen Unedelmetallgehalten in den Silberlegierungen noch hochglänzende Oberflächen erhalten werden, wobei eine hohe Streufähigkeit besteht. Dadurch können auch Kombinationen von Guß- und Walzmaterial gleichmäßig hochglänzend erhalten werden.

Die Stromdichte beträgt im allgemeinen 5 - 60 A/dm², die Spannung 5 - 25 V. Als Kathoden können Edelstahlkathoden verwendet werden, das Verhältnis Kathodenfläche zu Warenoberfläche soll etwa 1 : 1 sein.

Die Temperatur der Bäder liegt zwischen 15 und 60° C, vorzugsweise zwischen 15 bis 30° C. Die Behandlungsdauer beträgt 10 sec. bis zu 2 Minuten. Nach dem Glänzen werden die Teile in dest. Wasser gespült und getrocknet.

Während des Glänz- bzw. Poliervorganges ist eine starke Bewegung zwischen dem Elektrolyten und dem zu glänzenden Gegenstand erforderlich. Dies geschieht in der Weise, daß der Elektrolyt gerührt und/oder die Ware rasch bewegt wird.

709811/0532

Das an der Edelmetallkathode sich abscheidende Silber kann zu gegebener Zeit entfernt werden und der Metallrückgewinnung zugeführt werden.

Folgende Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern:

1. Schmuckgegenstände aus Feinsilber und 835-Silber werden elektrolytisch in einem Bad behandelt, das 90 g/l Kaliumcyanid, 60 g/l Kaliumcarbonat, 20 g/l POC-OS 5060 (Degussa, Frankfurt) und 5 g/l PVP-K 90 (GAF, Hamburg) enthielt. Die Spannung betrug 20 - 25 V, die Stromdichte ca 11 A/dm². Bei einer Warenbewegung von 12 cm/sec. und einer Badtemperatur von 25 - 28° C wurden während einer Zeitdauer von 1 Minute mit Stromimpulsen von 1 sec. Dauer und 1 sec. Ruhe hochglänzende Schmuckgegenstände erhalten, wobei das Bad eine sehr gute Streufähigkeit zeigte.
2. Schmuckgegenstände aus Feinsilber und 925-Silber werden elektrolytisch in einem Bad behandelt, das 90 g/l KCN, 60 g/l K₂CO₃, 20 g/l POC - OS 2020 (Degussa) und 10 g/l PVP-K 90 (GAF) enthielt. Der Poliervorgang wurde bei einer Spannung von 15 V, einer Stromdichte von 45 A/dm² und einer Temperatur von 22° C durchgeführt, wobei während 90 sec. mit Stromimpulsen von je 1 sec. bei je 1 sec. Ruhe gearbeitet wurde. Die Schmuckgegenstände waren hochglänzend.
3. Schmuckgegenstände aus 925-Silber werden in einem Bad behandelt, das 50 g/l KCN, 60 g/l Na₂CO₃, 30 g/l POC-OS 5060 (Degussa) und 20 g/l PVP-K 9/ (GAF) enthielt. Bei 17 V 34 A/dm² und 20° C erhielt man bei Stromimpulsen von 1 sec. (1,2 sec. Ruhe) nach 30 sec. hochglänzende Gegenstände.

Die verwendeten Polyhydroxycarbonsäuren sind beispielsweise in der DT-OS 19 04 941 beschrieben.

709811/0532

Patentansprüche

1. Bad zum elektrolytischen Glänzen und Polieren von Silber und Silberlegierungen, enthaltend 10-200 g/l Alkalicyanid und 10-150 g/l Alkalicarbonat, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich 0,5-50 g/l Polyhydroxycarbonsäuren und 0,1 - 40 g/l Polyvinylpyrrolidon enthält.
2. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es neben 20-150 g/l Alkalicyanid und 20 - 100 g/l Alkalicarbonat noch 1 - 30 g/l Polyhydroxycarbonsäuren und 0,5 - 20 g/l Polyvinylpyrrolidon enthält.
3. Bad nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass es anstelle von oder neben den Polyhydroxycarbonsäuren andere Komplexbildner in einer Menge von 0,5-50 g/l enthält.
4. Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es anstelle von oder neben Polyvinylpyrrolidon auch noch Copolymere in einer Menge von 0,1 - 40 g/l enthält.
5. Bad nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Temperatur von 15-60° C, vorzugsweise 15-30° C aufweist.
6. Verfahren zum elektrolytischen Glänzen oder Polieren von Silber und Silberlegierungen, unter Verwendung der Bäder nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Glänzbehandlung mit Stromimpulsen durchgeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass auf eine 0,2 bis 3 Sekunden dauernde Periode der anodischen Gleichstrombehandlung eine 0,2 bis 10 Sekunden dauernde Periode der Stromlosigkeit folgt.

8. Verfahren nach Anspruch 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Periode der Stromlosigkeit gleich oder länger ist als die Periode des Stromflusses.
9. Verfahren nach Anspruch 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Badelektrolyt sehr stark bewegt wird durch Rührung und/oder dass die zu glänzenden Gegenstände rasch bewegt werden.

8.9.1975

PAT/Dr.Bre-P

709811/0532